

PCT

ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL

Oficina Internacional

SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(51) Clasificación Internacional de Patentes ⁶ : A01N 25/18, C01B 39/00	A1	(11) Número de publicación internacional: WO 99/44420 (43) Fecha de publicación internacional: 10 de Septiembre de 1999 (10.09.99)
(21) Solicitud internacional: PCT/ES99/00054		(74) Mandatario: OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES).
(22) Fecha de la presentación internacional: 3 de Marzo de 1999 (03.03.99)		
(30) Datos relativos a la prioridad: P 9800502 3 de Marzo de 1998 (03.03.98) ES		(81) Estados designados: BR, CA, JP, US, Patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) Solicitantes (<i>para todos los Estados designados salvo US</i>): CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA [ES/ES]; Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES).		Publicada <i>Con informe de búsqueda internacional.</i> <i>Antes de la expiración del plazo previsto para la modificación de las reivindicaciones, será publicada nuevamente si se reciben modificaciones.</i>
(72) Inventores; e		
(75) Inventores/solicitantes (<i>sólo US</i>): CORMA CANOS, Avelino [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). MUÑOZ PALLARES, Juan [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES). PRIMO-YUFERA, Eduardo [ES/ES]; Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Naranjos, E-46022 Valencia (ES).		

(54) Title: PRODUCTION OF SEMIOCHEMICAL EMITTERS HAVING A CONTROLLED EMISSION SPEED WHICH ARE BASED ON INORGANIC MOLECULAR SIEVES

(54) Título: OBTENCION DE EMISORES DE SEMIOQUIMICOS CON VELOCIDAD DE EMISION CONTROLADA, BASADOS EN TAMICES MOLECULARES INORGANICOS (TMI)

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing supports based on zeolites and other inorganic molecular sieves for the controlled emission of semiochemicals, with application to the environmental combat against agricultural plagues. The process is based on the modification of one or a plurality of the physico-chemical characteristics of zeolitic supports: Si/Al ratio, acidity, compensation cations and pore size, as well as the compaction pressure and relation between the surface and the weight of the conformed material, with the object to regulate the absorption force and the further controlled and extended emission of the semiochemicals.

(57) Resumen

Método de obtención de soportes basados en zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos para la emisión controlada de sustancias semioquímicas, con aplicación en la lucha ecológica contra plagas agrícolas. El procedimiento se basa en la modificación de una o varias de las características físico-químicas de los soportes zeolíticos: relación Si/Al, acidez, cationes de compensación y tamaño de poro, así como de la presión de compactación y relación superficie/peso del material conformado, con objeto de regular la fuerza de absorción y posterior emisión controlada y duradera de las sustancias semioquímicas.

UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AL	Albania	ES	España	LS	Lesotho	SI	Eslovenia
AM	Armenia	FI	Finlandia	LT	Lituania	SK	Eslovaquia
AT	Austria	FR	Francia	LU	Luxemburgo	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabón	LV	Letonia	SZ	Swazilandia
AZ	Azerbaiyán	GB	Reino Unido	MC	Mónaco	TD	Chad
BA	Bosnia y Herzegovina	GE	Georgia	MD	República de Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tayikistán
BE	Bélgica	GN	Guinea	MK	Ex República Yugoslava de Macedonia	TM	Turkmenistán
BF	Burkina Faso	GR	Grecia	ML	Malí	TR	Turquía
BG	Bulgaria	HU	Hungría	MN	Mongolia	TT	Trinidad y Tabago
BJ	Benín	IE	Irlanda	MR	Mauritania	UA	Ucrania
BR	Brasil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarús	IS	Islandia	MX	México	US	Estados Unidos de América
CA	Canadá	IT	Italia	NE	Níger	UZ	Uzbekistán
CF	República Centroafricana	JP	Japón	NL	Países Bajos	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Noruega	YU	Yugoslavia
CH	Suiza	KG	Kirguistán	NZ	Nueva Zelanda	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	República Popular Democrática de Corea	PL	Polonia		
CM	Camerún	KR	República de Corea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakstán	RO	Rumania		
CU	Cuba	LC	Santa Lucía	RU	Federación de Rusia		
CZ	República Checa	LI	Liechtenstein	SD	Sudán		
DE	Alemania	LK	Sri Lanka	SE	Suecia		
DK	Dinamarca	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estonia						

Título

Obtención de emisores de semioquímicos con velocidad de emisión controlada, basados en tamices moleculares inorgánicos (TMI).

5 Estado de la técnica.

Las plagas de insectos originan una reducción drástica en las cosechas y los insecticidas son el método tradicional de combatirlas. El uso de insecticidas presenta problemas como:

- Su toxicidad para el hombre y animales superiores, que obliga a los gobiernos a imponer normas más restrictivas para su uso.
- La falta de selectividad, que se traduce en la destrucción de insectos beneficiosos, o de los predadores naturales de la plaga que se quiere combatir.
- La resistencia desarrollada por los insectos, que obliga a aumentar cada vez más las dosis para mantener la eficacia.

Todos estos problemas obligan a las empresas fabricantes de insecticidas a dedicar cada vez más recursos a I+D para obtener mejores productos, pero el problema permanece.

La sociedad demanda respeto por el medio ambiente pero a la vez exige calidad en los productos agroalimentarios, lo cual obliga a desarrollar nuevos sistemas de control de plagas apoyados en métodos ecológicos.

La comunicación entre insectos se produce fundamentalmente mediante la emisión de sustancias químicas (semioquímicas); el conocimiento de éstas y de la información que transmiten nos proporciona un método ecológico de control de su comportamiento. Mediante la emisión artificial de semioquímicos sintéticos se transmite a una especie concreta de insectos un mensaje determinado, induciendo una respuesta; si el mensaje es de atracción la respuesta del insecto será dirigirse hacia el emisor. Aprovechando esta capacidad de inducir el comportamiento de los insectos se han desarrollado técnicas que permiten su control. Las más importantes son:

- La vigilancia, que tiene por objeto prever la aparición de plagas, seguir su desarrollo y confirmar su extinción a través del conteo de las capturas que se producen en trampas dotadas de un emisor de semioquímico atrayente.
- 5 • La confusión sexual, que busca impedir la reproducción de los insectos mediante la emisión de cantidades de un semioquímico que satura los órganos receptores del insecto impidiéndole localizar a los miembros de su misma especie y sexo contrario.
- 10 • Las capturas masivas, que persiguen disminuir significativamente la población de insectos, mediante capturas, en trampas, con un emisor de semioquímico atrayente. Además del atrayente se puede colocar un tóxico para el insecto, un esterilizante sexual, un microorganismo entomopatógeno o simplemente pegamento donde el insecto queda adherido y muere.
- 15 La baja toxicidad de los semioquímicos, su alta especificidad (su acción se concreta en una sola especie), la difícil aparición de resistencias y su nulo impacto contaminante, representan notables ventajas frente los insecticidas
- 20 Para que el empleo de estas sustancias sea eficaz es necesario disponer de soportes físicos capaces de emitir los semioquímicos controladamente y durante el tiempo necesario, de tal manera que se tenga una concentración en el aire, capaz de provocar la respuesta deseada en el insecto, de forma continua.
- 25 Los emisores deben de cumplir una serie de requisitos para que su uso sea eficaz:
- Proporcionar la velocidad de emisión adecuada.
 - Duración prolongada de la emisión.
 - Evitar la degradación de los semioquímicos.
 - No producir residuos contaminantes.
 - Ser económicos y tener fácil aplicación.
- 30

Aunque existen el mercado gran variedad de soportes emisores; como por ejemplo: los rubber septa (Aldrich Co, UK; The west Co, Pennsylvania ; Arthur H. Thomas Co ;Maavit Prducts, Tel Aviv, Israel), los tubos de polietileno (Shin Etsu Chemical Co, Tokyo, Japan), los laminados en plástico poroso (Hercon Lab. Co, New Jersey, USA), las fibras capilares (Albany International, Massachusetts, USA), las microcápsulas (ICI Agrochemicals, Berks, UK), ninguno de estos soportes emisores cumple todos los requisitos antes mencionados.

El objeto de esta patente es la preparación y uso de soportes para la emisión controlada de semioquímicos, basándose en la modificación de las propiedades físico - químicas de las zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos, de modo que éstas proporcionen una cinética de emisión adaptada a las propiedades específicas de cada feromonía.

15 Descripción.

Los tamices moleculares inorgánicos (TMI), poseen una red compleja formada por un conjunto de micro o meso poros ($\text{Ø}>14 \text{ \AA}$) y cavidades, proporcionando al conjunto una elevada superficie específica y gran capacidad de adsorción. Los TMI más importantes son las zeolitas; químicamente son alúmino-silicatos con los Al en coordinación tetraédrica, originando una carga negativa que debe ser compensada por cationes intracristalinos. Otro grupo de TMI son los alúmino-fosfatos (AlPOs) con Al y P en coordinación tetraédrica formando una red eléctricamente neutra y por tanto, sin cationes de compensación y los SAPOs y MAPOs, en los que además de aluminio y fósforo se introducen otros elementos tales como Si y metales de transición respectivamente.

En las zeolitas, podemos regular la fuerza de adsorción modificando la composición química de la red, manteniendo constante la estructura, como ocurre cuando se emplean varias faujasitas con diferentes relaciones Si/Al; al modificar esta relación varía el numero de centros de adsorción y la fuerza de éstos. La variación de la relación Si/Al se puede realizar vía síntesis de la zeolita (D.M. Ginger (1992). "The chemistry of NaY cristallization from sodium silicalite

solutions". Molecular Sieves.1: 6-30) o post síntesis, principalmente mediante tratamientos con vapor.

- Otra variable que nos permite regular la fuerza de adsorción, en el caso de zeolitas, es 5 la modificación de la relación carga/radio de los cationes: al intercambiar un catión por otro con menor relación carga /radio aumenta la fracción de carga sobre el oxígeno puente, aumentando por tanto la interacción de un semioquímico orgánico polar adsorbido con la zeolita. Los intercambios de cationes suelen realizarse mediante tratamiento en fase líquida (A. Cremers (1976)."Ion exchange in zeolites". Molecular 10 Sieves. 2:179-193) o en fase sólida (H.G. Karge,(1992). "Modification of zeolites and new routes to ion exchange". Zeolites Microporous Solids: Synthesis, structure, and reactivity.273-290). También, de este modo, se puede variar la fijación por atracción lipófila, para feromonas de baja polaridad.
- 15 Si se trata de zeolitas, en muchos casos, podemos dotarla de acidez Bronsted para provocar la formación de enlaces de hidrógeno con el semioquímico adsorbido, cuando este tiene grupos funcionales susceptibles de formar dichos enlaces, lo cual provoca un aumento de la retención. La introducción de protones se puede realizar por tratamiento ácido (C.V. McDaniel, P.K. Maher (1976). "Zeolite chemistry and catalysis". 20 ACS Monograph.171:285-299) o por intercambio con NH_4^+ y calcinación (A.P. Bolton (1976). "Experimental methods in catalytic research". Academic Press.2: 1-23) o por calcinación directa en muestras que no contienen cationes alcalinos de compensación, sino aminas o cationes de amónio cuaternarios.
- 25 En los TMI podemos controlar la difusión de moléculas a través de la red modificando las dimensiones de poros y cavidades y el tamaño de los cationes de compensación si los hay. Un poro pequeño, pero suficientemente grande como para permitir la entrada del semioquímico, dificulta su difusión y por lo tanto, éste tendrá menor velocidad de emisión. También se puede controlar la difusión variando el tamaño de los cationes: a 30 mayor tamaño menor difusión y menor velocidad de emisión. La modificación del tamaño de poro se realiza modificando las condiciones de síntesis del TMI (A. Corma, Q. Kan, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente and F. Rey (1997) "Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics" Chemical Materials. In press).

Por otra parte, el hecho de compactar el TMI con el semioquímico adsorbido nos proporciona dos variables más, no dependientes de la naturaleza del TMI, para el control de la cinética:

- 5
- La presión de compactación. Cuando se compacta a más presión se reduce la cantidad de semioquímico absorbido en macroporo y se le obliga a difundirse a través de la red para salir al exterior, disminuyendo, por tanto, la velocidad de emisión.
 - 10 • La relación superficie/peso de la forma finalmente obtenida. Si la relación superficie/peso es grande el semioquímico alcanza antes la superficie, aumentando la velocidad de emisión.

Resumen.

15 En esta patente se presenta un método para obtener soportes para la emisión controlada y duradera de los semioquímicos utilizados en la lucha ecológica contra plagas agrícolas, por sus ventajas notables frente a otros emisores, entre las que cabe destacar:

- 20
- La adaptación a las necesidades de emisión y a las propiedades de cada semioquímico.
 - La capacidad de conseguir tiempos grandes de vida útil.
- 25
- La nula contaminación que producen, ya que por su naturaleza química, se incorporan al suelo agrícola.
- 30
- Su facilidad de aplicación ya que pueden ser utilizados en forma de pastilla, granulado o polvo.
 - La posibilidad de compactarlos con distintas geometrias para adaptarlos a cualquier soporte.

Ejemplos

A continuación se dan varios ejemplos de modificación de las propiedades físico-químicas de zeolitas para adaptarlas a cinéticas de emisión predeterminadas, tomando como tipo el alcohol N-decilico, feromona sexual del *Agrotis segeton* y de la *Cydia pomonella*.

La cinética de emisión de los semioquímicos adsorbidos en zeolita se determina según el siguiente método:

10 1. Impregnación de las zeolitas: Se realiza añadiendo a la zeolita en polvo una disolución del semioquímico en diclorometano y agitación intensa durante 1 hora, posteriormente se elimina el diclorometano. La zeolita impregnada se homogeneiza con agitación durante media hora y a continuación se compacta en prensa formando pastillas.

15 2. Aireación y envejecimiento: Las pastillas se mantienen a 25°C y con aireación controlada durante 45 días. Periódicamente se determina la cantidad de semioquímico que permanece en las pastillas, mediante extracción en soxhlet con el disolvente adecuado y cromatografía de gases. Las cinéticas obtenidas
20 son de 1º orden.

25 La determinación de la velocidad de emisión puntual se realiza empleando un aireador termostatizado, en cuyo interior se coloca una pastilla de TMI impregnada con feromona. Se circula un flujo de aire controlado, con temperatura constante y durante un tiempo determinado. A la salida, el aire atraviesa un cartucho de adsorbente, generalmente un Sep-pak C₁₈, donde la feromona queda retenida. Posteriormente se extrae el cartucho y se determina la cantidad de feromona emitida, mediante cromatografía de gas-líquido cuantitativa.

30 **Ejemplo 1.** Modificación de la relación Si/Al de zeolitas isoestructurales para la emisión controlada de la feromona: Alcohol n-decilico.

Soportes emisores comparados:

Zeolita XNa, Comercial, ($[Al_{83}Si_{109}O_{384}] Na_{83} \cdot 240 H_2O$ con Rel._{Si/Al} = 1,3).

Zeolita YNa, Comercial, ($[Al_{53}Si_{139}O_{384}] Na_{53} \cdot 240 H_2O$ con Rel._{Si/Al} = 2,6).

Zeolita USYNa, Modificada, ($[Al_{28}Si_{164}O_{384}] Na_{28} \cdot 240 H_2O$ con Rel._{Si/Al} = 5,7).

5 Zeolita USYNa, Modificada, ($[Al_{12}Si_{180}O_{384}] Na_{12} \cdot 240 H_2O$ con Rel._{Si/Al} = 15)

Tratamientos previos:

Se emplean zeolita XNa y zeolita YNa (CBV-100), comerciales que fueron tratadas, para eliminar restos de acidez, con solución 0,5M de CINa relación líquido/sólido: 6/1, agitación a 80°C durante 6 horas; luego se filtra a vacío y se mantiene 12 horas en estufa a 100°C.

Preparación de zeolitas con la relación Si/Al adecuada:

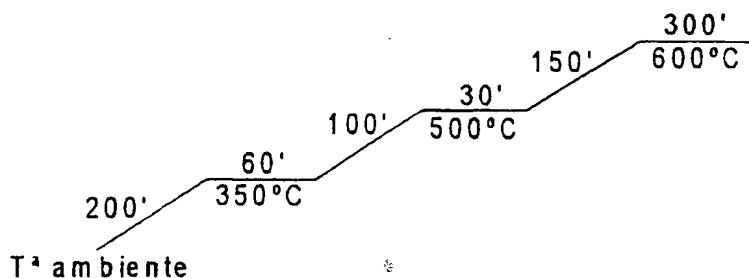
La USY 5,7 se obtiene partiendo de la YNa, siguiendo el siguiente método:

15

1. Intercambio de Na^+ por NH_4^+ mediante tratamiento con NH₄Cl 2,5 M con relación líquido/sólido: 10/1, a 80°C durante 1h con agitación. La muestra se filtra y se lava con agua a 50°C hasta ausencia de cloruros. A continuación se seca en estufa a 100°C durante 12 h. Este tratamiento se hace 2 veces.

20

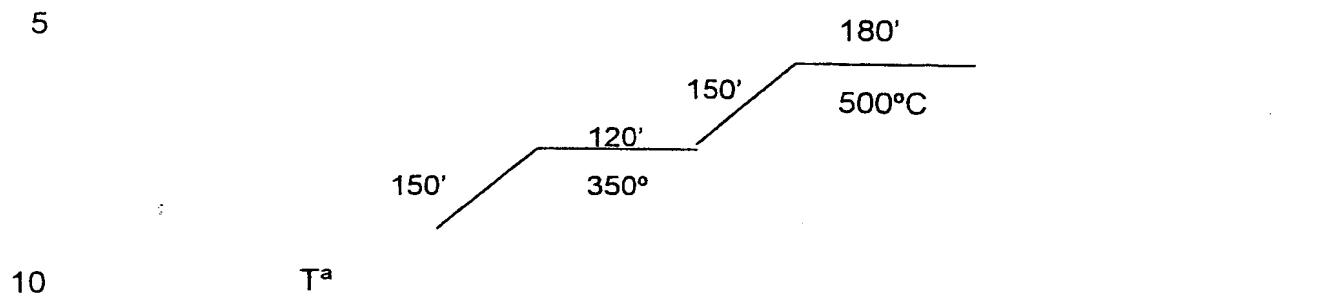
2. Tratamiento hidrotermico con atmósfera 100% vapor de agua según el siguiente programa:



25

30

3. Se realiza un nuevo intercambio como el del paso 1 y se calcina según el siguiente programa:



El paso 3 se repite dos veces.

4. Eliminación del Al extrared. Se trata con hexafluorosilicato amónico 0,4M mediante perfusión a 80°C, en presencia de AcNH₄ durante 4h y se lava arrastrándose el Al extrared. El sólido se seca en estufa a 80°C durante 2h. El análisis químico da una relación Si/Al de 5,7 con una eliminación del 88% del Al extrared y la difracción de rayos X. muestran la conservación de la cristalinidad con relación a la YNa (CBV-100).
5. Finalmente, la USY amónica, se intercambia con Na⁺ mediante tratamiento con CINa 0,5 M con relación líquido/sólido:6/1, a 80°C durante 6 h. Se filtra y se lava hasta ausencia de cloruros. El análisis químico muestra un intercambio del 85%.
- La USY 15 se obtiene como la 5,7 pero repitiendo la calcinación descrita en el paso 2, con una temperatura final de 750 °C.

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 1: *Influencia de la relación Si/Al sobre la cinética de emisión*. Se observa el aumento de retención cuando aumenta la relación Si/Al. El aumento de la relación Si/Al significa disminución de la polaridad. El ensayo se realiza con carga inicial de 8 mg de feromona/g de zeolita y pastillas de 13 mm Ø, de 0,55 g de peso compactadas con presión de 3T/cm².

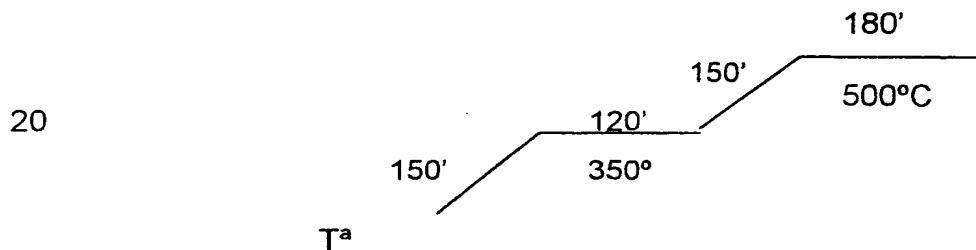
Ejemplo 2. Modificación de la acidez Bronsted de zeolitas isoestructurales y con la misma relación Si/Al, para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decilico.

Sopores emisores comparados:

- 5 Zeolita YNa, Comercial, ($[Al_{53}Si_{139}O_{384}] Na_{53} \cdot 240 H_2O$).
 Zeolita YHNa 10%, Modificada, ($[Al_{53}Si_{139}O_{384}] Na_{47,7} H_{5,3} \cdot 240 H_2O$).
 Zeolita YHNa 50%, Modificada, ($[Al_{53}Si_{139}O_{384}] Na_{26,5} H_{26,5} \cdot 240 H_2O$).
 Zeolita YHNa 80%, Modificada, ($[Al_{53}Si_{139}O_{384}] Na_{10,6} H_{42,4} \cdot 240 H_2O$).

10 **Preparación de zeolitas con la acidez adecuada:**

La zeolita YNa se somete a intercambio de Na por H, mediante el tratamiento con NO_3NH_4 0,5M con relación líquido/sólido: 6/1, durante 6 horas a 80°C y agitación. La muestra se lava, y a continuación, se seca durante 12 horas a 100°C. La muestra se calcina en mufla siguiendo el siguiente programa de 15 calentamiento:



- 20 Con este primer tratamiento (intercambio + calcinación) se obtiene un intercambio del 50%, dos repeticiones de este tratamiento sobre la YHNa 50% conducen al 80% de intercambio. Para obtener la YHNa 10% se hace el tratamiento descrito pero empleando NO_3NH_4 0,2M en vez de 0,5 M. Los % de intercambio se determinan por análisis químico mediante absorción atómica. Se 25 hacen espectros de difracción de rayos X sobre la muestra que indican la conservación de cristalinidad.

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 2: *Influencia de la acidez sobre la cinética de emisión*. Se produce una clara correlación entre la acidez de la zeolita y la cinética: a mayor acidez cinética más lenta. El ensayo se realiza con carga inicial de 8 mg de feromona/g de zeolita. Se utilizan pastillas de 13 mm Ø, de 0,6 g de peso, con relación superficie/peso: 6,7 cm²/g. La presión de compactación es de 3T/cm².

Ejemplo 3. Modificación del catión de compensación de zeolitas isoestructurales
y con la misma relación Si/Al, para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decílico.

Soportes emisores comparados:

- zeolita XNa ([Al₈₃Si₁₀₉O₃₈₄] Na₈₃*240 H₂O)
- zeolita XNaCs al 40% en Cs ([Al₈₃Si₁₀₉O₃₈₄] Na_{43,2}Cs_{39,8}*240 H₂O),

Tratamientos previos:

Se parte de la zeolita XNa comercial, que es tratada para eliminar restos de acidez con el mismo método descrito en el ejemplo 1.

20

Preparación de zeolitas con el catión adecuado:

La zeolita XNa, libre de acidez, se somete a un proceso de intercambio del Na por Cs. Se trata con solución 1M de CICs con relación líquido/sólido: 10/1 a 80°C durante 1 h, con agitación. Se lava hasta ausencia de cloruros. Se seca en estufa a 100°C durante 12 horas. Se repite el intercambio por segunda vez. El análisis químico indica un intercambio del 40%.

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 3: *Influencia del catión de compensación sobre la cinética de emisión*. Al disminuir la relación carga /radio del catión de compensación aumenta la retención. El ensayo se realiza con carga inicial de 8 mg de feromona/g de zeolita. Se utilizan pastillas de 13 mm Ø, 0,5 g de peso, compactadas con presión de 3T/cm².

Ejemplo 4. Modificación del tamaño de poro en AlPOs, para la emisión controlada del semioquímico trimedlure.

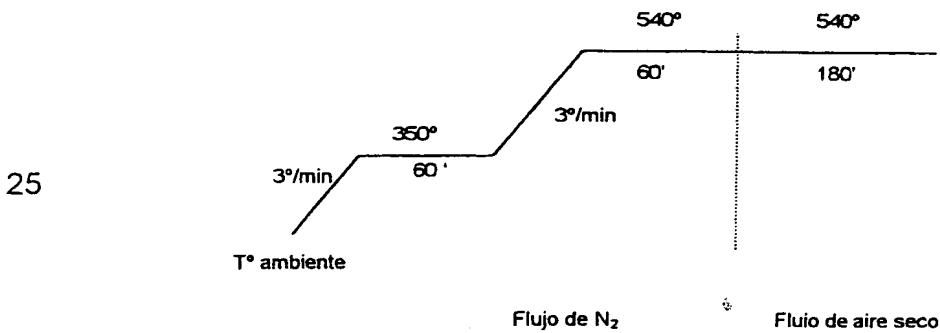
5 **Soportes emisores comparados:**

- AlPO₄11 ([Al₂₀P₂₀O₈₀]); poro 6,3 x 3,9 Å
- AlPO₄5 ([Al₁₂P₁₂O₄₈]); poro 7,3 Å
- VPI 5 ([Al₁₈P₁₈O₇₂]); poro 12,1 Å

10 **Preparación de AlPOs con el tamaño de poro adecuado:**

- AlPO₄ 11: El gel de síntesis se forma con alúmina hidratada (Catapal B 73,7% en Al₂O₃), H₃PO₄ 85% y dipropilamina. Después de agitación, se somete a tratamiento en autoclave, durante 16 horas a 195°C. Finalmente, la muestra se calcina durante 1h a 540°C, en flujo de N₂ y durante 3h, a la misma temperatura, en flujo de aire seco.
- AlPO₄ 5: El gel de síntesis se forma con alúmina hidratada (Catapal B 73,7% en Al₂O₃), H₃PO₄ 85% y trietilamina. Después de envejecimiento y agitación se somete a tratamiento en autoclave, durante 25h a 190°C y 23h a 170°C.

20 Después de lavar la muestra, se somete al siguiente programa de calcinación:

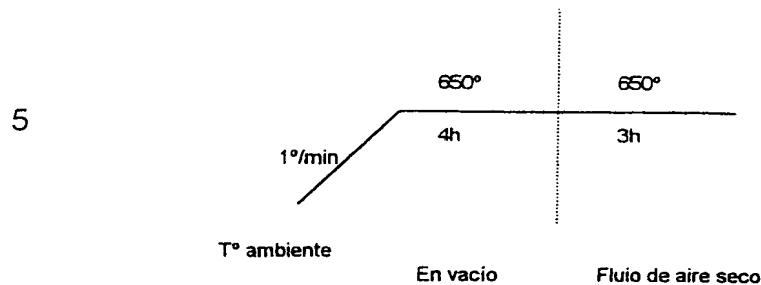


30

- VPI 5: El gel de síntesis se forma con alúmina hidratada (Catapal B 70% en Al₂O₃), H₃PO₄ 85% y dipropilamina. Después de agitación se somete al siguiente tratamiento en autoclave: partiendo de temperatura ambiente y mediante una rampa de 2°C/min, se alcanzan los 140°C, en que la muestra

12

permanece durante 3 h. Después de varias decantaciones se separa el producto y se somete al siguiente programa de calcinación:



10

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 4: *Influencia del tamaño de poro sobre la cinética de emisión*. Al disminuir el tamaño de poro la cinética se hace más lenta. El ensayo se realiza con carga inicial de 140 mg de semioquímico/g de AlPO. Se utilizan pastillas de 5 mm Ø, 0,1 g de peso, compactadas con presión de 3T/cm².

15

Ejemplo 5. Modificación de la presión de compresión en zeolitas para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decilico.

20

Soporte emisor:

Zeolita YHNa 80%, Modificada, ($[Al_{53}Si_{164}O_{384}] Na_{10,6} H_{42,4} \cdot 240H_2O$).

Tratamientos previos:

La zeolita YHNa 80% se obtiene a partir de la zeolita YNa (CBV-100), mediante el método descrito en el ejemplo 2.

25

Preparación de zeolitas con la presión de compresión adecuada:

Se preparan dos sistemas zeolita YHNa80%-feromona y se comprimen formando pastillas, a dos presiones diferentes (3 y 10 T/cm²).

30

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 5: *Influencia de la presión de compresión sobre la cinética de emisión*. Se obtiene un aumento de la retención con el aumento de la presión de compresión. El ensayo se realiza con carga

inicial de 8 mg de feromona/g de zeolita. Se utilizan pastillas de 5 mm Ø, 0,07 g de peso con relación superficie/peso: 10,9 cm²/g.

Ejemplo 6. Modificación de la relación superficie/peso de los comprimidos de
5 zeolita, para la emisión controlada de la feromona: alcohol n-decilico.

Soporte emisor:

Zeolita YHNa 80%, Modificada, ([Al₅₃Si₁₆₄O₃₈₄] Na_{10,6} H_{42,4}*240H₂O).

10 **Tratamientos previos:**

La zeolita YHNa 80% se obtiene a partir de la zeolita YNa (CBV-100), mediante el método descrito en el ejemplo 2.

15 **Preparación de comprimidos de zeolita con la relación superficie/peso adecuada:**

Se preparan dos sistemas zeolita YHNa80%-feromona, uno se comprime formando pastillas de 13 mm Ø, con relación superficie/peso: 6,7 cm²/g, el otro se comprime formando pastillas de 5 mm Ø con relación superficie/peso: 10,9 cm²/g. Los
20 dos sistemas se comprimen a la misma presión.

Las cinéticas obtenidas se presentan en la figura 6: *Influencia de la relación superficie/peso sobre la cinética de emisión*. Se obtiene un aumento de velocidad de emisión cuando la relación superficie/peso es grande. El ensayo se realiza con
25 carga inicial de 8 mg de feromona/g de zeolita, compactada con presión de 3 T/cm².

Ejemplo 7. Modificación de una zeolita comercial para la aplicación de los semioquímicos 2,3 y 2,5 dimetilpiracinas (DMPs), atrayentes de *Ceratitis capitata* (P.S.
30 Baker, P.E. Howse, R.N. Ondarza and J.Reyes (1990)."Field trials of synthetic sex pheromone components of the male mediterranean fruit fly (Diptera:tephritidae) in southern Mexico".Journal of Economic Entomology.86,6:2235-2245), de forma que la cinética de emisión de DMPs sea la adecuada para que la aplicación sea eficaz en un campo de pomelos.

Sopores emisores comparados:

Zeolita YHNa 50%, Modificada, ($[Al_{53}Si_{139}O_{384}] Na_{26,5} H_{26,5} \cdot 240 H_2O$).

5 Rubber septa de 8mm.

Tratamientos previos:

La zeolita YHNa 50% se obtiene a partir de la zeolita YNa (CBV-100), mediante el
10 método descrito en el ejemplo 2.

Método de aplicación:

La carga inicial de los emisores es de 10 mg de mezcla al 50% de 2,3 y 2,5
15 dimetilpiracina.

Se emplean trampas delta amarillas con suelo intercambiable impregnado en pegamento. Las trampas se colocan en arboles alternos (10 m de distancia entre trampas). Periódicamente se cuentan capturas y se recogen los emisores para
20 analizarlos en laboratorio mediante extracción y cromatografía gas líquido cuantitativa.

Resultados:

Las cinéticas de emisión de los sistemas comparados se muestran la figura 7:
25 Comparación de la cinética en campo de la zeolita YHNa 50% frente a rubber septa en la emisión de dimetilpiracinas. Se aprecia la cinética más suave de la zeolita que mantiene durante más tiempo la actividad. El tiempo de vida útil de la zeolita es de 45 días frente a 8 de los rubber septa. La zeolita captura 3 veces más mosca que los rubber septa.

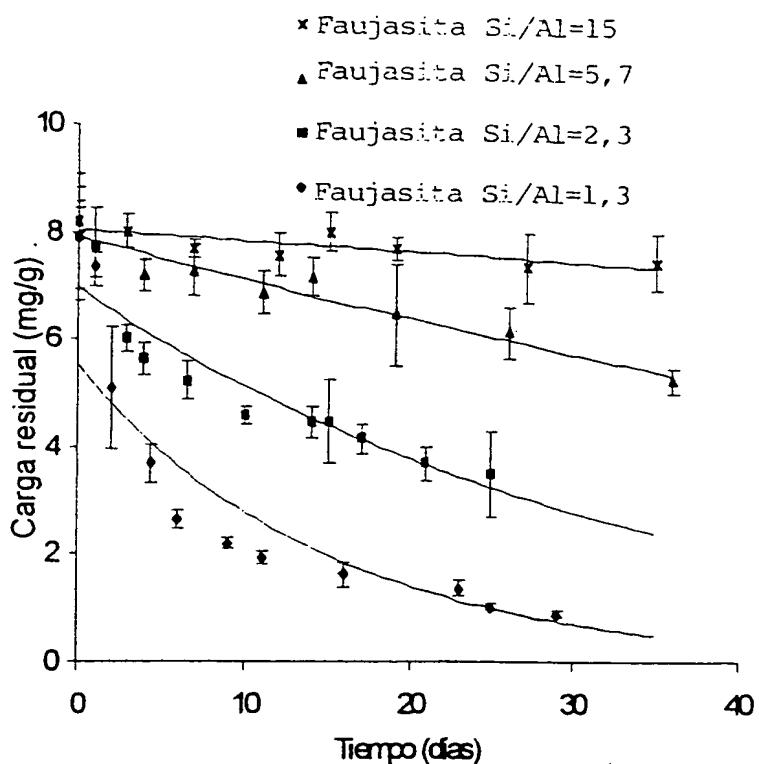
30

Reivindicaciones:

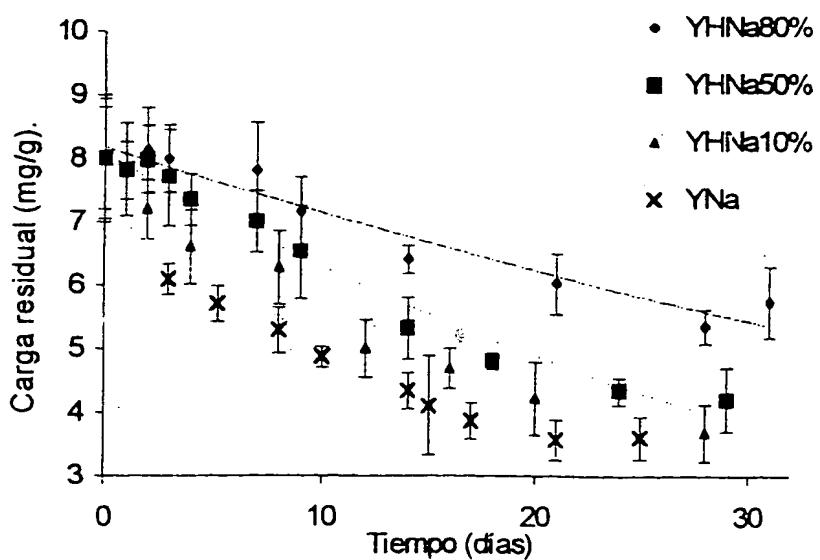
- 1) La obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de substancias semioquímicas, caracterizados por la adaptación de las propiedades físico – químicas de zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos a las características de cada sustancia semioquímica y a las necesidades específicas de cada cinética de emisión.
- 5
- 2) La obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de substancias semioquímicas, caracterizados por la adaptación de la relación Si/Al en zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos a las características de cada sustancia semioquímica y a las necesidades específicas de cada cinética de emisión.
- 10
- 3) La obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de substancias semioquímicas, caracterizados por la adaptación de la acidez de zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos a las características de cada sustancia semioquímica y a las necesidades específicas de cada cinética de emisión.
- 15
- 4) La obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de substancias semioquímicas, caracterizados por la adaptación del catión de compensación de zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos a las características de cada sustancia semioquímica y a las necesidades específicas de cada cinética de emisión.
- 20
- 5) La obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de substancias semioquímicas, caracterizados por la adaptación del tamaño de poro de zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos a las características de cada sustancia semioquímica y a las necesidades específicas de cada cinética de emisión.
- 25
- 6) La obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de substancias semioquímicas, caracterizados por la adaptación de la presión de compresión, al compactar zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos, a las características de cada sustancia semioquímica y a las necesidades específicas de cada cinética de emisión.
- 30

- 7) La obtención de emisores, para la emisión controlada y duradera de substancias semioquímicas, caracterizados por la adaptación de la relación superficie/peso de las geometrias obtenidas al compactar zeolitas y otros tamices moleculares inorgánicos a las características de cada sustancia semioquímica y a las necesidades específicas de cada cinética de emisión.
- 5
- 8) El uso de zeolitas y otros TMI de origen natural o sintético como emisores de substancias semioquímicas con velocidad controlada.
- 9) El uso de las zeolitas y otros TMI como emisores de cualquier tipo de substancia que produzca reacción en insectos (esterilizantes, insecticidas, inhibidores de hormonas, etc.).
- 10
- 10) El uso de las zeolitas y otros TMI como emisores de sustancias semioquímicas para control de plagas ya sea con técnicas de control de población, capturas masivas, confusión sexual o con cualquier tipo de trampas atracticidas.
- 15
- 11) El uso de las zeolitas y otros TMI como emisores de substancias semioquímicas ya sean aplicados en polvo, granulado o cualquier forma de conglomerado.
- 12) El uso de las zeolitas y otros TMI como emisores de substancias semioquímicas ya sean aplicados manualmente o mediante cualquier dispositivo mecánico.
- 20
- 13) La obtención de emisores, basados en zeolitas y otros TMI, para la emisión controlada y duradera de sustancias semioquímicas, caracterizados por la modificación simultánea de dos o más de las características descritas en las reivindicaciones 2, 3, 4, 5, 6 y 7, de modo que se obtenga la cinética de emisión conveniente de acuerdo con las propiedades de cada sustancia semioquímica y las velocidades de emisión necesarias.
- 25

1/4

Figuras.**Figura 1**

5

**Figura 2**

2/4

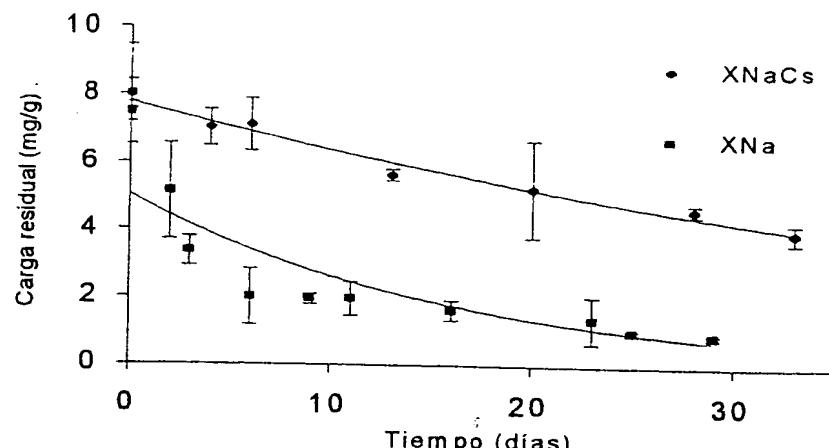


Figura 3

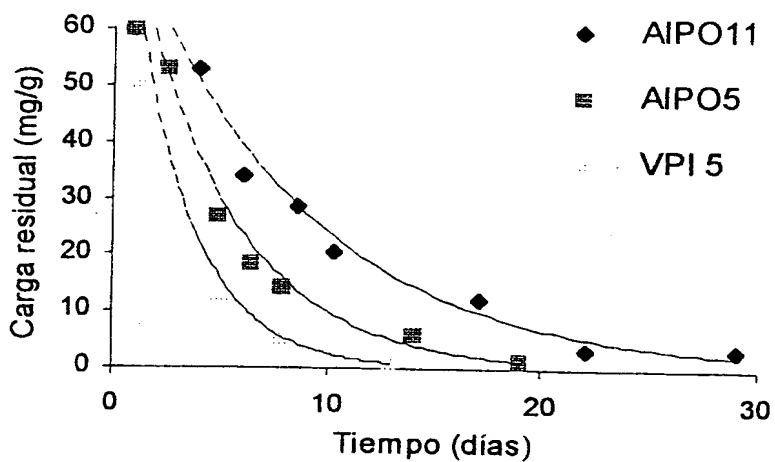


Figura 4

3/4

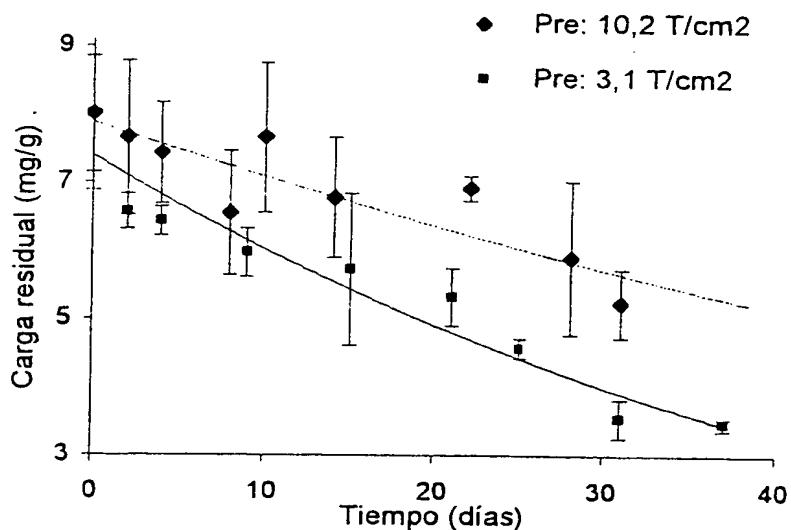


Figura 5

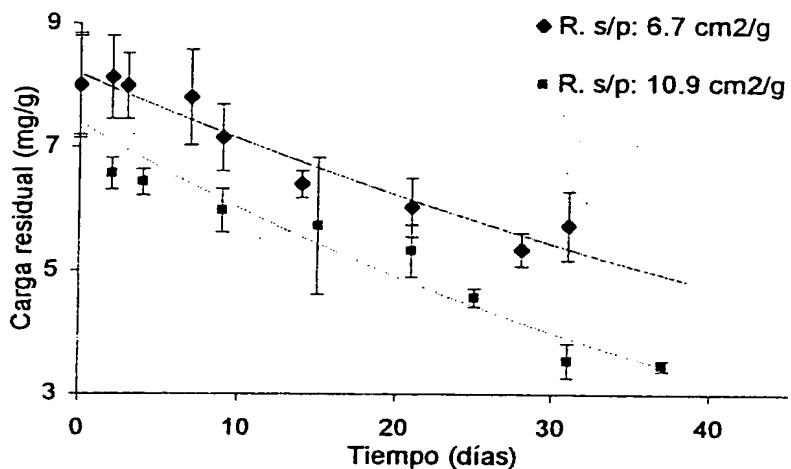


Figura 6

4/4

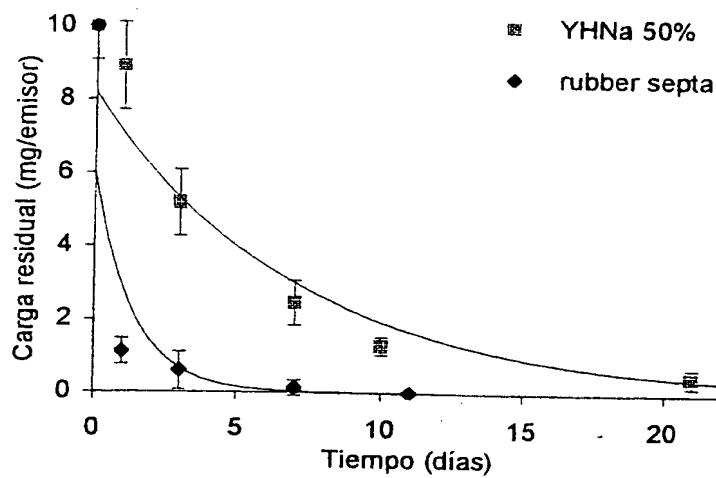


Figura 7

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ ES 99/00054

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁶ A01N 25/18, C01B 39/00

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁶ A01N

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	WO 9639824 A (CHITOGENICS INC) 19.12.1996. Página 4, línea 33 - página 5, línea 3.	8-12
X	WO 9601052 A (QUEST INTERNATIONAL B.V.) 18.01.1996. Página 3, líneas 32-36	8-12
X	US 4170631 A (J.W. YOUNG) 09.10.1979. Columna 3, líneas 25-30, 52-63	8-12

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 2 Julio 1999 (02.07.1999)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
13 JUL 1999 (13.07.99)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
nº de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado

MARIA PAZ CORRAL
nº de teléfono + 34 91 3495524

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/ES 99/00054

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9639824 A	19.12.1996	CA 2223618 A US 5645844 A	19.12.1996 08.07.1997
WO 9601052 A	18.01.1996	AU 29274/95 A DE 69505124 C EP 768823 A,B JP 10502364 T US 5770189 A	25.01.1996 05.11.1998 23.04.1997 03.03.1998 23.06.1998
US 4170631 A	09.10.1979	CA 1145256 A	26.04.1983

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 99/00054

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1-13 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Independent claims 1-7 and claim 13 dependent thereon relating to the method have not been searched due to the lack of technical features.
Independent claims 8-12 relating to the use of the product obtained encompass a large number of possible products. Hence, no meaningful search could be carried out with respect to said claims due to the lack of clarity in line with PCT Article 6.

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 99/00054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6: A01N 25/18, C01B 39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6: A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 9639824 A (CHITOCHEMICS INC) 19 December 1996 (19.12.96) page 4, line 33- page 5, line 3	8-12
X	WO 9601052 A (QUEST INTERNATIONAL B. V.) 18 January 1996 (18.01.96) page 3, lines 32-36	8-12
X	US 4170631 A (J.W. YOUNG) 9 October 1979 (09.10.79) column 3, lines 25-30, 52-63	8-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
2 July 1999 (02.07.99)

Date of mailing of the international search report
13 July 1999 (13.07.99)

Name and mailing address of the ISA/
S.P.T.O.

Authorized officer
MARIA PAZ CORRAL

Facsimile No.

Telephone No.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES 99/00054

Recuadro I Observaciones cuando se estime que algunas reivindicaciones no pueden ser objeto de búsqueda (Continuación del punto 1 de la primera hoja)

De conformidad con el artículo 17.2.a), algunas reivindicaciones no han podido ser objeto de búsqueda por los siguientes motivos:

1. Las reivindicaciones nº:
se refieren a un objeto con respecto al cual esta Administración no está obligada a proceder a la búsqueda, a saber:
2. Las reivindicaciones nº: 1-13
se refieren a elementos de la solicitud internacional que no cumplen con los requisitos establecidos, de tal modo que no pueda efectuarse una búsqueda provechosa, concretamente:
Las reivindicaciones 1-7 independientes y 13 dependiente de éstas, relativas a al procedimiento, no han sido objeto de búsqueda por carecer de características técnicas.
Las reivindicaciones independientes 8-12, relativas al uso del producto obtenido, abarcan un extenso número de posibles productos. La falta de claridad, en relación al artículo 6 del PCT, determina que la búsqueda realizada para dichas reivindicaciones no pueda considerarse significativa
3. Las reivindicaciones nº:
son reivindicaciones dependientes y no están redactadas de conformidad con los párrafos segundo y tercero de la regla 6.4.a).

Recuadro II Observaciones cuando falta unidad de invención (Continuación del punto 2 de la primera hoja)

La Administración encargada de la Búsqueda Internacional ha detectado varias invenciones en la presente solicitud internacional, a saber:

1. Dado que todas las tasas adicionales han sido satisfechas por el solicitante dentro del plazo, el presente informe de búsqueda internacional comprende todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda.
2. Dado que todas las reivindicaciones que pueden ser objeto de búsqueda pueden serlo sin un esfuerzo particular que justifique una tasa adicional, esta Administración no ha invitado al pago de ninguna tasa de esta naturaleza.
3. Dado que tan sólo una parte de las tasas adicionales solicitadas ha sido satisfecha dentro del plazo por el solicitante, el presente informe de búsqueda internacional comprende solamente aquellas reivindicaciones respecto de las cuales han sido satisfechas las tasas, concretamente las reivindicaciones nº:
4. Ninguna de las tasas adicionales solicitadas ha sido satisfecha por el solicitante dentro de plazo. En consecuencia, el presente informe de búsqueda internacional se limita a la invención mencionada en primer término en las reivindicaciones, cubierta por las reivindicaciones nº:

Indicación en cuanto a la reserva

- Las tasas adicionales han sido acompañadas de una reserva por parte del solicitante.
- El pago de las tasas adicionales no ha sido acompañado de ninguna reserva.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 99/00054

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 9639824 A	19.12.1996	CA 2223618 A US 5645844 A	19.12.1996 08.07.1997
WO 9601052 A	18.01.1996	AU 29274/95 A DE 69505124 C EP 768823 A,B JP 10502364 T US 5770189 A	25.01.1996 05.11.1998 23.04.1997 03.03.1998 23.06.1998
US 4170631 A	09.10.1979	CA 1145256 A	26.04.1983